

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003068581 A**

(43) Date of publication of application: **07.03.03**

(51) Int. Cl.

H01G 9/035

(21) Application number: **2001252639**

(71) Applicant: **NICHICON CORP**

(22) Date of filing: **23.08.01**

(72) Inventor: **NISHIZAWA KAZUTO**

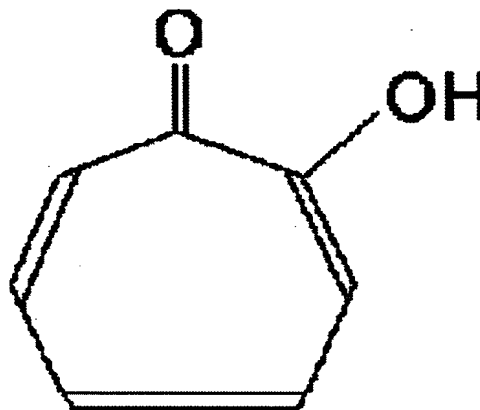
(54) ELECTROLYTE FOR DRIVING ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte or driving an electrolytic capacitor for which resistivity is low and reliability at a high temperature is improved.

SOLUTION: In a solvent for which ethylene glycol and water of 10.0 to 50.0 wt.% are mixed, organic carboxylic acid or its salt and at least one kind of 2-hydroxytropone (tropone) (chemical formula 1), 3-hydroxytropone, or 4-hydroxytropone are dissolved for 0.01 to 3.0 wt.%. Hydration of the water in the electrolyte and electrode foil is suppressed.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68581

(P2003-68581A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 1 G 9/035

H 0 1 G 9/02

3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-252639 (P2001-252639)

(22) 出願日 平成13年8月23日 (2001.8.23)

(71) 出願人 000004606

ニチコン株式会社

京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目

仲保利町191番地の4 上原ビル3階

(72) 発明者 西澤 和人

京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目

仲保利町191番地の4 上原ビル3階 ニ

チコン株式会社内

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサの駆動用電解液

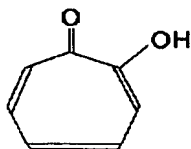
(57) 【要約】

【課題】 比抵抗が低く、高温での信頼性を改善した電解コンデンサの駆動用電解液を提供する。

【解決手段】 エチレングリコールと10.0～50.0wt%の水とを混合した溶媒に、有機カルボン酸、またはその塩と2-ヒドロキシトロポン (トロポロン)

(化1)、3-ヒドロキシトロポン、または4-ヒドロキシトロポンの少なくとも一種とを0.01～3.0wt%溶解し、電解液中の水と電極箔との水和反応を抑制することを特徴としている。

【化1】

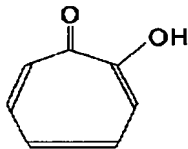


【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレングリコールと10.0～50.0wt%の水とを混合した溶媒に、有機カルボン酸またはその塩と、2-ヒドロキシトロポン（トロポロン）

（化1）、3-ヒドロキシトロポン、または4-ヒドロキシトロポン、の少なくとも一種とを溶解することを特徴とする電解コンデンサの駆動用電解液。

【化1】



【請求項2】 請求項1記載のヒドロキシトロポンの量が、0.01～3.0wt%であることを特徴とする電解コンデンサの駆動用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解コンデンサの駆動用電解液（以下、電解液と称す）に関するものであり、特に比抵抗が低く、高温での信頼性を改善した電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電解コンデンサは、高純度アルミニウム箔をエッチングして表面積を拡大し、その表面を陽極酸化した陽極箔と、この陽極箔と対向するエッチングされた陰極箔との間にセパレータを介在させて巻回した素子に電解液を含浸後、ケースに収納し、封口体により封口してなるものである。このような電解コンデンサにおいては、電解液の特性が電解コンデンサの性能を決定する大きな要因となる。特に近年の電解コンデンサの小型化に伴い、エッチング倍率の高い電極箔が使用されるようになり、コンデンサのtanδが高くなっていることから、比抵抗の低い電解液が常に要求されている。従来、コストが安く、比抵抗の低い電解液としては、エチレングリコールを主溶媒としてこれに水を加え、さらに溶質としてアジピン酸、安息香酸等のアンモニウム塩を溶解したものが使用されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、市場の要求に応えるには、さらに電解液の低比抵抗化を図る必要があり、そのためには溶質濃度を高くするか、水を多量に添加しなければならない。ところが、溶質濃度を高めると溶質が析出し、また水分を多量に添加した場合、高温下において電解液中の水分が電極箔と水和反応を起こしてガスが発生し、電解コンデンサの内圧を上昇させるため、105℃以上での使用は困難であった。上記のような問題があったため、多量の水を添加しても、高温下で水と電極箔との水和反応を抑制することができる電解液

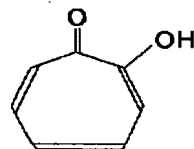
が要求されていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するため、電解液にヒドロキシトロポンを添加することで、高温下で水と電極箔との水和反応を抑制し、低比抵抗で高温での信頼性に優れた電解液を提供するものである。すなわち、エチレングリコールと10.0～50.0wt%の水とを混合した溶媒に、有機カルボン酸またはその塩と、2-ヒドロキシトロポン（トロポロン）（化1）、3-ヒドロキシトロポン、または4-ヒドロキシトロポンの少なくとも一種とを溶解することを特徴とする電解コンデンサの駆動用電解液である。

【0005】

【化2】



【0006】 さらに、上記ヒドロキシトロポンの量が、0.01～3.0wt%であることを特徴とする電解コンデンサの駆動用電解液である。

【0007】 上記の有機カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、マロン酸、アクリル酸、乳酸、酪酸、リンゴ酸、吉草酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、マレイン酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸、ボロジサリチル酸等を例示することができる。

【0008】 上記有機カルボン酸の塩としては、アンモニウム塩の他、メチルアミン、エチルアミン、t-ブチルアミン等の一級アミン塩、ジメチルアミン、エチルメチルアミン、ジエチルアミン等の二級アミン塩、トリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエチルアミン等の三級アミン塩、テトラメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等の四級アンモニウム塩等を例示することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】 水を添加した電解液中では、ヒドロキシトロポンが電極箔表面に吸着するため、105℃の高温下で電解液中の水と電極箔との水和反応が抑制され、水の添加量が増加してもガス発生を抑えることができる。

【0010】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。表1、2の組成で電解液を調合し、30℃における比抵抗を測定した。

【0011】

【表1】

	エチレン グリコール	水	アジピン酸 アンモニウム	安息香酸 アンモニウム	アジピン酸 ニジメチルアミン	2-ヒドロキシ トロン (トロン)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例1	59.995	30.0	10.0			0.005	85
実施例2	59.99	30.0	10.0			0.01	86
実施例3	59.5	30.0	10.0			0.5	88
実施例4	59.0	30.0	10.0			1.0	92
実施例5	64.0	30.0	5.0			1.0	122
実施例6	54.0	30.0	15.0			1.0	80
実施例7	58.0	30.0	10.0			2.0	96
実施例8	57.0	30.0	10.0			3.0	101
実施例9	58.0	30.0	10.0			4.0	107
比較例1	84.0	5.0	10.0			1.0	205
実施例10	79.0	10.0	10.0			1.0	180
実施例11	69.0	20.0	10.0			1.0	130
実施例12	49.0	40.0	10.0			1.0	62
実施例13	39.0	50.0	10.0			1.0	41
実施例14	39.99	50.0	10.0			0.01	39
比較例2	29.0	60.0	10.0			1.0	33
実施例15	59.99	30.0		10.0		0.01	101
実施例16	59.0	30.0		10.0		1.0	102
実施例17	64.0	30.0		5.0		1.0	166
実施例18	54.0	30.0		15.0		1.0	89
実施例19	79.0	10.0		10.0		1.0	250
実施例20	39.0	50.0		10.0		1.0	46
実施例21	57.0	30.0		10.0		3.0	107
実施例22	59.99	30.0			10.0	0.01	87
実施例23	59.0	30.0			10.0	1.0	89
実施例24	64.0	30.0			5.0	1.0	129
実施例25	54.0	30.0			15.0	1.0	84
実施例26	79.0	10.0			10.0	1.0	174
実施例27	39.0	50.0			10.0	1.0	40
実施例28	57.0	30.0			10.0	3.0	97
						4-ヒドロキシ トロン	
実施例29	59.0	30.0	10.0			1.0	91
実施例30	59.0	30.0	10.0			0.5	88
従来例1	80.0	10.0	10.0				175
従来例2	60.0	30.0	10.0				84

【0012】

30 【表2】

	エチレン グリコール	水	アジピン酸 アンモニウム	安息香酸 アンモニウム	アジピン酸 ニジメチルアミン	2-ヒドロキシ トロン (トロン)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例31	69.995	20.0	10.0			0.005	105
実施例32	69.99	20.0	10.0			0.01	105
実施例33	59.5	36.0	4.0			0.5	122
実施例34	78.8	13.0	8.0			0.2	177
実施例35	63.0	26.0	10.0			1.0	94
実施例36	64.5	18.0	15.0			2.5	108
実施例37	67.0	20.0	10.0			3.0	116
実施例38	65.0	20.0	10.0			5.0	124
実施例39	79.5	10.0	10.0			0.5	178
比較例3	29.5	60.0	10.0			0.5	33
実施例40	56.5	40.0		3.0		0.5	166
実施例41	82.8	10.0		7.0		0.2	285
実施例42	65.0	24.0		10.0		1.0	117
実施例43	72.5	15.0		12.0		0.5	132
実施例44	42.2	40.0			17.0	0.8	67
						4-ヒドロキシ トロン	
実施例45	69.5	18.0	12.0	0.5		1.0	107

【0013】表1、2の電解液を使用して、定格16V
-6800 μ F (ϕ 16 \times 25mmL)のアルミニウム
電解コンデンサを各10個作製し、静電容量、tan

δ 、漏れ電流の初期特性および高温負荷試験(105℃
中において定格電圧を1000時間印加)後の静電容量
変化率、tan δ 、漏れ電流、外観を調査した結果を表

3、4に示す。

【0014】

*【表3】

*

	初 期			105℃ 1000時間後			
	静電容量 (μF)	$\tan \delta$	漏れ電流 (μA)	容量変化率 (%)	$\tan \delta$	漏れ電流 (μA)	外観
実施例1	6835	0.137	155.7	-15.3	0.213	87.0	弁膨張
実施例2	6893	0.139	152.1	-13.2	0.193	80.3	異常なし
実施例3	6835	0.139	155.7	-11.6	0.188	75.4	異常なし
実施例4	6837	0.142	160.0	-12.2	0.185	73.8	異常なし
実施例5	6838	0.170	161.0	-12.9	0.230	74.0	異常なし
実施例6	6845	0.132	158.0	-11.7	0.245	73.2	異常なし
実施例7	6808	0.148	152.3	-13.0	0.180	73.5	異常なし
実施例8	6745	0.151	160.3	-14.8	0.181	78.9	異常なし
実施例9	6832	0.161	163.1	-17.0	0.252	85.4	異常なし
比較例1	6914	0.228	160.8	-15.8	0.342	86.3	異常なし
実施例10	6829	0.215	157.5	-11.8	0.239	74.3	異常なし
実施例11	6831	0.160	143.6	-12.8	0.235	73.5	異常なし
実施例12	6829	0.129	143.1	-11.7	0.271	72.8	異常なし
実施例13	6832	0.101	148.9	-13.0	0.281	78.9	異常なし
実施例14	6891	0.098	146.6	-14.4	0.196	80.3	異常なし
比較例2	6878	0.088	167.8	-15.2	0.338	88.5	弁膨張
実施例15	6914	0.162	160.8	-12.5	0.201	86.3	異常なし
実施例16	6821	0.165	163.6	-11.7	0.195	73.4	異常なし
実施例17	6819	0.197	162.3	-11.8	0.280	74.3	異常なし
実施例18	6817	0.142	163.1	-12.3	0.182	73.2	異常なし
実施例19	6819	0.261	162.3	-11.8	0.280	74.3	異常なし
実施例20	6817	0.099	163.1	-12.3	0.182	73.2	異常なし
実施例21	6817	0.168	162.6	-14.1	0.180	71.4	異常なし
実施例22	6831	0.139	162.9	-11.6	0.196	76.3	異常なし
実施例23	6826	0.140	164.5	-11.6	0.184	75.0	異常なし
実施例24	6834	0.169	162.5	-11.9	0.230	74.1	異常なし
実施例25	6830	0.125	164.1	-12.0	0.245	73.3	異常なし
実施例26	6823	0.190	163.3	-12.1	0.236	73.5	異常なし
実施例27	6822	0.100	162.7	-13.0	0.280	72.7	異常なし
実施例28	6865	0.145	163.0	-14.8	0.198	75.3	異常なし
実施例29	6832	0.136	164.4	-12.1	0.188	75.9	異常なし
実施例30	6838	0.139	165.9	-12.7	0.194	74.8	異常なし
従来例1	6757	0.195	170.0	ガス発生により500時間までに全数弁作動			
従来例2	6825	0.137	160.1	ガス発生により500時間までに全数弁作動			

【0015】

【表4】

	初 期			105℃ 1000時間後			
	静電容量 (μF)	$\tan \delta$	漏れ電流 (μA)	容量変化率 (%)	$\tan \delta$	漏れ電流 (μA)	外観
実施例31	6835	0.137	155.7	-16.5	0.183	81.2	弁膨張
実施例32	6837	0.137	160.0	-15.2	0.163	80.3	異常なし
実施例33	6808	0.148	152.3	-11.6	0.158	75.4	異常なし
実施例34	6745	0.203	160.3	-10.2	0.211	73.8	異常なし
実施例35	6836	0.130	157.5	-13.0	0.137	76.7	異常なし
実施例36	6830	0.135	159.9	-11.9	0.148	74.4	異常なし
実施例37	6829	0.140	157.5	-11.8	0.141	74.3	異常なし
実施例38	6832	0.140	163.1	-13.0	0.172	80.6	異常なし
実施例39	6752	0.175	168.6	-10.3	0.187	72.1	異常なし
比較例3	6914	0.090	160.8	-24.8	0.342	86.3	弁膨張
実施例40	6821	0.185	163.6	-9.5	0.199	73.4	異常なし
実施例41	6817	0.280	162.6	-8.7	0.297	71.4	異常なし
実施例42	6831	0.139	162.9	-11.1	0.146	76.3	異常なし
実施例43	6826	0.147	164.5	-9.6	0.154	75.0	異常なし
実施例44	6865	0.111	163.0	-10.8	0.115	75.3	異常なし
実施例45	6832	0.146	164.4	-12.1	0.154	75.9	異常なし

【0016】従来例1、2、比較例1～3と実施例1～45とを比較すると、ヒドロキシトロポンを添加した実施例1～45によるアルミニウム電解コンデンサは、105℃1000時間後においても安定した特性を示した

が、従来例1、2では短時間で防爆弁が作動した。

【0017】なお、ヒドロキシトロポンの添加量は、0.01～3.0wt%の範囲が好ましい。0.01wt%未満では電極箔との水和反応の抑制効果が十分に得

られず、3.0wt%を超えると高温負荷試験で容量変化率や $\tan \delta$ が大きくなるので好ましくない。

【0018】また、電解液に添加する水の混合量は、10.0～50.0wt%の範囲が好ましい。10.0wt%未満ではヒドロキシトロポンの電極箔への吸着が不十分であり、さらに電解液の比抵抗が低くならず、50.0wt%を超えるとヒドロキシトロポンによる電極箔の水和防止効果が充分得られないという問題がある。

【0019】なお、ヒドロキシトロポンのOH基の配位は、本実施例では2位（2-ヒドロキシトロポン）、4位（4-ヒドロキシトロポン）のものをを用いたが、これ以外に、3位にOH基を配したのも同様の効果があ

る。また、本発明の効果は、実施例に限定されるものではなく、先に例示した有機カルボン酸またはその塩を単独または複数混合して用いても、本実施例に同等の効果がある。

【0020】

【発明の効果】上記のように本発明の電解液は、低比抵抗化のために多量の水を混合しても、トロポロンをはじめとするヒドロキシトロポンを添加することによって、高温下の安定性に優れ、比抵抗が低い電解液が得られるため、低コストで電解コンデンサの特性改善並びに信頼性向上を図ることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.